

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-296152

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

G01N 1/10  
G01N 23/223  
G01N 33/28

(21)Application number : 2001-098778

(71)Applicant : RIGAKU INDUSTRIAL CO

(22)Date of filing : 30.03.2001

(72)Inventor : AYUKAWA YASUHIRO  
ONO MEGUMI**(54) METHOD FOR PREPARATION OF OIL SPECIMEN FOR X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of producing an oil specimen for carrying out the x-ray fluorescent analysis with quantitatively under limit of about 0.1 ppm, in which sulfur constituent included in the oil specimen is extracted.

**SOLUTION:** An aqueous solution, in which an extracting material dissolves, is added to the oil specimen, and then an extracted solution is made by extracting the sulfur constituent included in the oil specimen. Then, the extracted solution is separated from oil constituent in the oil specimen, dripped onto a filter paper and dried.

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]the sulfur in which this invention is contained in an oil sample -- (— it is related with the method of preparation of the oil sample for conducting X-ray fluorescence of the part for S).

[0002]

[Description of the Prior Art]For example, S exists in the petroleum half-finished products (base material oil) used as the raw material of petroleum products or petroleum products, such as propane, butane, naphtha, gasoline, and kerosene, with various forms. As the typical example, there are  $H_2S$ , R-SH, R-S-R, R-S-S-R, R-S-S-S-R, benzothiophene, etc. (R is an alkyl group), and the form of S contained in each by the difference in the boiling point fraction of an oil also changes. In conducting X-ray fluorescence about the sulfur content contained in such an oil sample, since the sample is a liquid, conventionally, a liquid sample holder is filled up with an oil sample, the sample windows are covered with a film (window material), and it is irradiating with and analyzing primary X-rays under helium atmosphere.

[0003]

[Problem to be solved by the invention]However, in helium atmosphere, the fluorescence X rays of S are absorbed, and also if an oil sample is irradiated with primary X-rays, it will be heated by radiant heat etc., and the gasification phenomenon in which an oil sample volatilizes happens, the film of said window material swells, and the distance of a sample, a detector, etc. changes. And since S mentioned above differs in the boiling point according to a combination form, and low S compound of the boiling point gasifies, it will be in the state with S uneven minutes in an oil sample, and cannot perform exact analysis. For this reason, the fixed-quantity density range of S by the conventional method is the range of the order of several 10 ppm - %, and analysis of about 2-3 ppm has been made into a limit as a determination limit value. Now, it cannot fully respond to the analysis of the minute amount S for the latest severe quality control etc. In order to conduct a microanalysis, it is necessary to irradiate with primary X-rays over many hours, and especially, when oil samples are light oil (volatile oil), such as propane, butane, gasoline, and naphtha, it is easy to produce a gasification phenomenon and a film may be torn.

[0004]This invention was made in view of said conventional problem, and an object of this invention is to provide the method of preparation of the oil sample for extracting S contained in an oil sample and conducting X-ray fluorescence by an about 0.1 ppm determination limit.

[0005]

[Means for solving problem]In order to conduct X-ray fluorescence of the sulfur content by which this invention is contained in an oil sample in order to attain said purpose, it is the method of preparing said oil sample, and the following procedures are followed. First, the solution which dissolved the quality of an extract in water is added to said oil sample, the sulfur content contained

in said oil sample is extracted, and it is considered as an extracted solution. And it dissociates from the oil of said oil sample, and an intravenous drip injection is given to a filter paper, and it is made to dry this extracted solution.

[0006]According to this invention, since extract and dissociate by using as solution S contained in an oil sample, it is made to dry on a filter paper and it condenses, the X-ray fluorescence in sensitivity sufficient in a vacuum as a solid sample becomes possible, and X-ray fluorescence is possible in an about 0.1 ppm determination limit about S.

[0007]The petroleum half-finished products in which this invention serves as petroleum products or its raw material, especially propane, It is suitable for preparation of the oil sample which are \*\* and middle distillates, such as butane, naphtha, gasoline, and kerosene (kerosene), and as said quality of an extract, A mixture with sodium hydroxide, lead acetate, a lead chloride, diisopropanolamine, monoethanolamine, sodium hypochlorite, calcium hypochlorite, a copper chloride, hydrogen peroxide and formic acid, or trifluoroacetic acid is used suitably. Since S may be contained in petroleum products or half-finished products with various forms as mentioned above, an extracting solvent is chosen so that S can be certainly extracted according to the form.

[0008]

[Mode for carrying out the invention]Hereafter, the method of one embodiment of this invention is explained. the sulfur contained in oil samples, such as petroleum half-finished products in which this method serves as petroleum products or its raw material, -- (--- in order to conduct X-ray fluorescence of the part for S), it is the method of preparing said oil sample, and the following procedures are followed. First, the solution which dissolved the quality of an extract in water, i.e., an extracting solvent, is added to an oil sample, S contained in an oil sample is extracted, and it is considered as an extracted solution. Here, 5 ml of oil samples are extracted to a 100-ml separating funnel, and 5 ml of extracting solvents are added, and it stirs about 5 minutes, performing pressure relief quickly, and S contained in an oil sample is extracted.

[0009]According to the form of S contained in an oil sample, an extracting solvent is chosen so that S can be extracted certainly. For example, when contained with the form of  $H_2S$  or  $R-SH$ , each solution of sodium hydroxide, lead acetate, a lead chloride, diisopropanolamine, and monoethanolamine is used suitably. When S is contained with the form of  $R-S-R$ ,  $R-S-S-R$ ,  $R-S-S-S-R$ , and benzothiophene, Each solution of sodium hypochlorite, calcium hypochlorite, and a copper chloride, the solution of what mixed hydrogen peroxide and formic acid, or the solution of what mixed hydrogen peroxide and trifluoroacetic acid is used suitably. Two more or more sorts may be mixed and the above extracting solvent may be used.

[0010]Next, it dissociates from the oil of an oil sample, and an intravenous drip injection is given to a filter paper, and it is made to dry an extracted solution. Here, settle the separating funnel after stirring, and dissociate, an extracted solution is made to sediment from oil, and an extracted solution is extracted in a test tube from the lower part of a separating funnel. And the 100microl drop by drop titration of the extracted extracted solution is carried out at a filter paper (a spot paper, drop-by-drop-titration paper), and natural seasoning is carried out. Let this filter paper be a sample for X-ray fluorescence.

[0011]Since according to the method of this embodiment extract and dissociate by using as solution S contained in an oil sample, it is made to dry on a filter paper and it condenses, the X-ray fluorescence in sensitivity sufficient in a vacuum as a solid sample becomes possible, and X-ray fluorescence is possible in an about 0.1 ppm determination limit about S. In particular, it is suitable for preparation of \*\* and middle distillates, such as propane, butane, gasoline, and kerosene, and there is no problem that a gasification phenomenon arises like [ in the case of measuring with a liquid ].

[0012]

[Effect of the Invention]Since according to the method of preparation of the oil sample for the X-ray fluorescence of this invention extract and dissociate by using as solution S contained in an oil

sample, it is made to dry on a filter paper and it condenses as explained to details above, The X-ray fluorescence in sensitivity sufficient in a vacuum as a solid sample becomes possible, and X-ray fluorescence is possible in an about 0.1 ppm determination limit about S.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-296152

(P2002-296152A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
G 0 1 N 1/10		G 0 1 N 1/10	F 2 G 0 0 1
23/223		23/223	2 G 0 5 2
33/28		33/28	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願2001-98778(P2001-98778)	(71) 出願人	000250351 理学電機工業株式会社 大阪府高槻市赤大路町14番8号
(22) 出願日	平成13年3月30日(2001.3.30)	(72) 発明者	鮎川 保弘 大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機 工業株式会社内
		(72) 発明者	小野 恵 大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機 工業株式会社内
		(74) 代理人	100087941 弁理士 杉本 修司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光X線分析用の油試料の調製法

(57) 【要約】

【課題】 油試料に含まれる硫黄分を抽出して0.1 p p m程度の定量下限で蛍光X線分析するための油試料の調製法を提供する。

【解決手段】 油試料に、抽出物質を水に溶解した水溶液を添加し、前記油試料に含まれる硫黄分を抽出して抽出溶液とし、その抽出溶液を前記油試料の油分から分離し、ろ紙に点滴して乾燥させる。

(2)

特開2002-296152

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油試料に含まれる硫黄分を蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法であって、前記油試料に、抽出物質を水に溶解した水溶液を添加し、前記油試料に含まれる硫黄分を抽出して抽出溶液とし、その抽出溶液を前記油試料の油分から分離し、ろ紙に点滴して乾燥させる蛍光X線分析用の油試料の調製法。

【請求項2】 請求項1において、前記油試料が、石油製品またはその原料となる石油半製品であり、前記抽出物質が、水酸化ナトリウム、酢酸鉛、塩化鉛、ジイソプロパノールアミン、モノエタノールアミン、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、塩化銅、または、過酸化水素と蟻酸もしくはトリフルオロ酢酸との混合物である蛍光X線分析用の油試料の調製法。

【請求項3】 請求項2において、前記油試料が、プロパン、ブタン、ナフサ、ガソリンまたは灯油である蛍光X線分析用の油試料の調製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油試料に含まれる硫黄（S）分を蛍光X線分析するための油試料の調製法に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、プロパン、ブタン、ナフサ、ガソリン、灯油等の、石油製品または石油製品の原料となる石油半製品（基材油）には、さまざまな形態でSが存在している。その代表的な例としては、 $H_2S$ 、 $R-S$ 、 $R-SH$ 、 $R-S-R$ 、 $R-S-S-R$ 、 $R-S-S-S-R$ 、 $R-S-S-S-S-R$ 、ベンゾチオフェンなどがあり（Rはアルキル基）、油の沸点成分の違いによって、それぞれに含まれるSの形態も変化する。このような油試料に含まれる硫黄分について蛍光X線分析する場合には、試料が液体であることから、従来、油試料を液体試料ホルダに充填し、その試料窓をフィルム（窓材）で覆って、He雰囲気下で1次X線を照射して分析している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、He雰囲気ではSの蛍光X線が吸収される上、油試料に1次X線を照射すると輻射熱等によって加熱され、油試料が揮発するガス化現象が起こり、前記窓材のフィルムが膨らんで試料と検出器等との距離が変化する。しかも、前述したSは化合形態によって沸点が異なるので、沸点の低いS化合物がガス化することから油試料中のS分が不均一な状態となり正確な分析ができない。このため、従来の方法によるSの定量濃度範囲は、数10ppm～%のオーダーの範囲であり、定量下限値として2～3ppm程度の分析が限界とされてきた。これでは、最近の厳しい品質管理等のための微量Sの分析に、十分に対応できない。

2

また、微量分析を行うためには、時間をかけて1次X線を照射する必要があり、特に、油試料がプロパン、ブタン、ガソリン、ナフサ等の軽質油（揮発性の油）である場合には、ガス化現象が生じやすく、フィルムが破れることもある。

【0004】本発明は前記従来の問題に鑑みてなされたもので、油試料に含まれるSを抽出して0.1ppm程度の定量下限で蛍光X線分析するための油試料の調製法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は、油試料に含まれる硫黄分を蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法であって、以下の手順に従う。まず、前記油試料に、抽出物質を水に溶解した水溶液を添加し、前記油試料に含まれる硫黄分を抽出して抽出溶液とする。そして、この抽出溶液を前記油試料の油分から分離し、ろ紙に点滴して乾燥させる。

【0006】本発明によれば、油試料に含まれるSを水溶液として抽出、分離して、ろ紙上で乾燥させて濃縮するので、固体の試料として真空中で十分な感度での蛍光X線分析が可能となり、Sについて0.1ppm程度の定量下限で蛍光X線分析ができる。

【0007】本発明は、石油製品またはその原料となる石油半製品、特に、プロパン、ブタン、ナフサ、ガソリン、灯油（ケロシン）等の軽・中質油である油試料の調製に適用しており、前記抽出物質としては、水酸化ナトリウム、酢酸鉛、塩化鉛、ジイソプロパノールアミン、モノエタノールアミン、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、塩化銅、または、過酸化水素と蟻酸もしくはトリフルオロ酢酸との混合物が好適に用いられる。石油製品や半製品には、前述したようにさまざまな形態でSが含まれるので、その形態に応じてSを確実に抽出できるように抽出溶媒を選択する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態の方法について、説明する。この方法は、石油製品またはその原料となる石油半製品等の油試料に含まれる硫黄（S）分を蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法であって、以下の手順に従う。まず、油試料に、抽出物質を水に溶解した水溶液、すなわち抽出溶媒を添加し、油試料に含まれるSを抽出して抽出溶液とする。ここでは、100mlの分液漏斗に油試料5mlを採取し、抽出溶媒5mlを添加して、すばやく圧着を行いながら5分程度攪拌して、油試料に含まれるSを抽出する。

【0009】抽出溶媒は、油試料に含まれるSの形態に応じて、Sを確実に抽出できるように選択する。例えば、 $H_2S$ や $R-SH$ の形態で含まれる場合には、水酸化ナトリウム、酢酸鉛、塩化鉛、ジイソプロパノールアミン、モノエタノールアミンの各水溶液が好適に用いられる。Sが、 $R-S-R$ 、 $R-S-S-R$ 、 $R-S-S-S$

(3)

特開2002-296152

3

4

-S-R、ベンゾチオフェンの形態で含まれる場合には、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、塩化銅の各水溶液、過酸化水素と蟻酸とを混合したものの水溶液、または、過酸化水素とトリフルオロ酢酸とを混合したものの水溶液が好適に用いられる。以上の抽出溶媒は、さらに2種以上混合して用いてもよい。

【0010】次に、抽出溶液を袖試料の袖分から分離し、ろ紙に点滴して乾燥させる。ここでは、攪拌後の分液漏斗を静置して抽出溶液を袖分から分離、沈降させ、分液漏斗の下部から抽出溶液を試験管に抜き出す。そして、抜き出した抽出溶液をろ紙（斑点紙、点滴紙）に100μl点滴して自然乾燥させる。このろ紙を蛍光X線分析用の試料とする。

【0011】この実施形態の方法によれば、袖試料に含\*

\*まれるSを水溶液として抽出、分離して、ろ紙上で乾燥させて濃縮するので、固体の試料として真空中で十分な感度での蛍光X線分析が可能となり、Sについて0.1ppm程度の定量下限で蛍光X線分析ができる。特に、プロパン、ブタン、ガソリン、灯油等の軽・中質油の調製に適しており、液体のまま測定する場合のようにガス化現象が生じるという問題がない。

【0012】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の蛍光X線分析用の袖試料の調製法によれば、袖試料に含まれるSを水溶液として抽出、分離して、ろ紙上で乾燥させて濃縮するので、固体の試料として真空中で十分な感度での蛍光X線分析が可能となり、Sについて0.1ppm程度の定量下限で蛍光X線分析ができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) ZG001 AA01 BA04 CA01 GA01 KA01  
LA04 MA08 RA02 RA20  
ZG052 AA08 AB01 AD26 AD52 EA03  
FD18 GA19